

【特許請求の範囲】

【請求項1】 膜の応力が40 (MPa) 以下であるシリカ系被膜。

【請求項2】 (a) 空隙形成材及び(b) シロキサンオリゴマーが(c) 有機溶剤に均一に溶解してなる組成物を基材に塗布し、空隙形成材とシロキサンオリゴマーが均一に相溶した複合膜を形成した後、シロキサンオリゴマーの縮合反応と空隙形成材の除去を行うことを特徴とする膜の応力が40 (MPa) 以下であるシリカ系被膜の形成方法。

【請求項3】 空隙形成材とシロキサンオリゴマーが均一に相溶した複合膜を形成した後、空隙形成材が残存する状態でシロキサンオリゴマーを架橋させる第一の加熱工程と、空隙形成材を除去する第二の加熱工程を行うことを特徴とする請求項2記載のシリカ系被膜の形成方法。

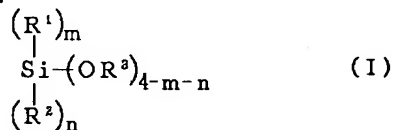
【請求項4】 第一の加熱工程の温度が80～350℃で、第二の加熱工程の温度が350～500℃である請求項3記載のシリカ系被膜の形成方法。

【請求項5】 (c) 有機溶剤が、(c1) (a) と (b) の両方が溶解する有機溶剤を含んでなる請求項2、3又は4記載のシリカ系被膜の形成方法。

【請求項6】 (b) シロキサンオリゴマーが、非加水分解性の有機基を有する化合物である請求項2、3、4又は5記載のシリカ系被膜の形成方法。

【請求項7】 (b) シロキサンオリゴマーが、下記一般式(I)

【化1】



(式中、R¹及びR²は同一または相異なる非加水分解性基を示し、R³は炭素数1～6のアルキル基を示し、m及びnは0≤m+n≤3を満たすように選ばれる0～3の整数である)で表されるアルコキシシラン類の加水分解縮合物である請求項2、3、4、5又は6記載のシリカ系被膜の形成方法。

【請求項8】 (a) 空隙形成材が、空気気流下、30℃以下から昇温速度20℃/minで熱重量分析を行った時の、150℃の重量に対する250℃における重量減少が5%未満のポリマーである請求項2、3、4、5、6、7又は8記載のシリカ系被膜の形成方法。

【請求項9】 (a) 空隙形成材が、空気気流下、30℃以下から昇温速度20℃/minで熱重量分析を行った時の、150℃の重量に対する400℃における重量減少が80%以上であるポリマーである請求項2、3、4、5、6、7又は8記載のシリカ系被膜の形成方法。

【請求項10】 (a) 空隙形成材が、フッ素を含まな

いポリマーである請求項2、3、4、5、6、7、8又は9記載のシリカ系被膜の形成方法。

【請求項11】 (a) 空隙形成材が、メタクリル系ポリマー又はアクリル系ポリマーである請求項2、3、4、5、6、7、8、9又は10記載のシリカ系被膜の形成方法。

【請求項12】 請求項1記載のシリカ系被膜を有する電子部品。

【発明の詳細な説明】

10 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリカ系被膜、シリカ系被膜の形成方法及びシリカ系被膜を有する電子部品に関する。より詳しくは、半導体素子用の層間絶縁膜等として有用なシリカ系被膜、シリカ系被膜の形成方法及びシリカ系被膜を有する半導体装置、多層配線板等の電子部品に関する。

【0002】

【従来技術】LSIの高集積化による配線の微細化にともない、配線間容量の増大による信号遅延時間の増大が問題となってきている。従来から、比誘電率4.2程度のCVD法によるSiO₂膜が層間絶縁膜として用いられてきたが、デバイスの配線間容量を低減し、LSIの動作速度を向上するため、より低誘電率な膜が求められている。シリカ系被膜としては、比誘電率3.5程度のSiOF膜(CVD法)、比誘電率2.5～3.0の有機SOG(Spin On Glass)、有機ポリマー等が現在実用化の段階にきている。それに対し、今後必要とされる比誘電率2.5以下の材料については、フッ素樹脂、多孔質膜等が提案されているが、LSIの層間絶縁膜として十分な特性を有する材料は開発されていないのが現状である。

【0003】フッ素樹脂は、2程度の比誘電率を有することから、低誘電率材料として期待されているが、T_gが300℃以下であるため、そのままではLSIの層間絶縁膜への適用は困難である。この問題を解決する方法として、特開平9-143420号公報に示される様なフッ素樹脂とポリシロキサンの複合膜が提案されている。この方法では比誘電率2.5以下の絶縁膜を得る事が可能であるが、フッ素樹脂の熱分解開始温度が400℃以下であるため、将来LSIのプロセス温度が低温化しても十分なマージンがないという問題が有る。

【0004】多孔質膜は、比誘電率2.5以下を達成可能な技術として注目されている。多孔質膜の形成方法としては、特公平6-12790号公報に示されるようなポリスチレンまたはポリエチレン等の有機ポリマーを含む有機ポリシロキサン系塗布溶液を塗布し熱処理する方法や、特開平10-25359号公報に示されるような、ポリシロキサン前駆体中にポリマー粒子を分散させる方法が提案されている。しかし、これらの方法は、多孔質膜を形成するためにポリマー粒子をポリシロキサン

の膜中に分散させ、その後ポリマー粒子を加熱により除去しているため、得られる多孔質膜の孔の大きさを0.1μm以下に制御するのは困難である。今後の微細化したLSIでは配線幅は0.1~0.5μm程度になると予想されるため、0.1μm以上の大きさの孔を有する多孔質膜は層間絶縁膜としては用いることができない。

【0005】この問題を解決するため、有機ポリマーとポリシロキサンがともに溶剤に溶解した組成物から多孔質膜を形成する方法が特開平10-158012号公報、特開平11-217458号公報に示されている。しかし、特開平10-158012号公報に示されている方法では、有機ポリマーとポリシロキサンの溶液を基材に塗布した後、低温で塩基触媒を用いてゲル化させる工程を必要とするため、工程数が増え、膜質の制御も難しいという問題がある。また、特開平11-217458号公報に示されている方法は、有機ポリマーとして耐熱性の高いフッ素樹脂を用いているため、有機ポリマーを完全に分解するためには、高温(450℃程度)で長時間の熱処理が必要となる。

【0006】配線材料として、従来から用いられているAl配線を用いた場合には、450℃の処理温度は許容範囲であるが、長時間の熱処理は、生産性を低下させる。また、最近では、配線材料としてCuが適用されはじめているが、Cu配線を用いた場合には、許容される処理温度が低下(400℃程度)するため、この方法は適用が難しい。結局、比誘電率が2.5以下で、400℃程度で形成可能でかつ、微細な配線を有するLSI等の半導体装置や多層配線板の層間絶縁膜として適用可能な低誘電率膜の形成方法は、現在のところ見出されていない。したがって、デザインルールが0.15μmより微細化される半導体素子においてその動作性能を十分に得るために必要な誘電率の低いシリカ系被膜は今だ得られていないのが実情である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】請求項1記載の発明は、デザインルールが0.15μmより微細化される半導体素子においても十分な動作性能が発揮できる層間絶縁膜として適用可能なシリカ系被膜を提供するものである。請求項2~11記載の発明は、デザインルールが0.15μmより微細化される半導体素子においても十分な動作性能が発揮できるLSI等の半導体装置や多層配線板の層間絶縁膜として適用可能なシリカ系被膜を歩留まりよく簡便に得ることができるシリカ系被膜の形成方法を提供するものである。請求項12記載の発明は、前記のシリカ系被膜を有してなる信号遅延の少ない、高品位、高信頼性のLSI等の半導体装置、多層配線板などの電子部品を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、膜の応力が40(MPa)以下であるシリカ系被膜に関する。また、本

発明は、(a)空隙形成材及び(b)シロキサンオリゴマーが(c)有機溶剤に均一に溶解してなる組成物を基材に塗布し、空隙形成材とシロキサンオリゴマーが均一に相溶した複合膜を形成した後、シロキサンオリゴマーの縮合反応と空隙形成材の除去を行うことを特徴とする膜の応力が40(MPa)以下であるシリカ系被膜の形成方法に関する。

【0009】また、本発明は、空隙形成材とシロキサンオリゴマーが均一に相溶した複合膜を形成した後、空隙形成材が残存する状態でシロキサンオリゴマーを架橋させる第一の加熱工程と、空隙形成材を除去する第二の加熱工程を行うことを特徴とする前記のシリカ系被膜の形成方法に関する。また、本発明は、第一の加熱工程の温度が80~350℃で、第二の加熱工程の温度が350~500℃である前記のシリカ系被膜の形成方法に関する。また、本発明は、(c)有機溶剤が、(c1)

(a)と(b)の両方が溶解する有機溶剤を含んでなる前記のシリカ系被膜の形成方法に関する。

【0010】また、本発明は、(b)シロキサンオリゴ

マーが、非加水分解性の有機基を有する化合物である前

記のシリカ系被膜の形成方法に関する。また、本発明

は、(b)シロキサンオリゴマーが、下記一般式(I)

【化2】



(式中、R¹及びR²は同一または相異なる非加水分解性基を示し、R³は炭素数1~6のアルキル基を示し、m及びnは0≤m+n≤3を満たすように選ばれる0~3の整数である)で表されるアルコキシシラン類の加水分解縮合物である前記のシリカ系被膜の形成方法に関する。

【0011】また、本発明は、(a)空隙形成材が、空気気流下、30℃以下から昇温速度20℃/minで熱重量分析を行った時の、150℃の重量に対する250℃における重量減少が5%未満のポリマーである前記のシリカ系被膜の形成方法に関する。また、本発明は、(a)空隙形成材が、空気気流下、30℃以下から昇温速度20℃/minで熱重量分析を行った時の、150℃の重量に対する400℃における重量減少が80%以上であるポリマーである前記のシリカ系被膜の形成方法に関する。また、本発明は、(a)空隙形成材が、フッ素を含まないポリマーである前記のシリカ系被膜の形成方法に関する。また、本発明は、(a)空隙形成材が、メタクリル系ポリマー又はアクリル系ポリマーである前記シリカ系被膜の形成方法に関する。また、本発明は、前記のシリカ系被膜を有する電子部品に関する。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明のシリカ系被膜は、膜の応力が40 (MPa) 以下であることが必要であり30 (MPa) 以下がより好ましい。応力の下限は0.4 (MPa) 程度である。膜の応力が40 (MPa) を超えると界面での接着力が劣り、重ね塗りによる膜厚増大でクラックが生じ、デザインルールが0.15 μm より微細化される半導体素子において十分な動作性能が発揮できなくなる。膜の応力が0.4 (MPa) 未満のものは、形成が困難となる傾向がある。膜の応力は、例えば、装置として、F L X-2320 (K L A-tencor社製) を使用し、測定温度23 \pm 2 $^{\circ}\text{C}$ 、測定相対湿度40 \sim 50%で、5 \sim 8インチウエハ上に前記シリカ系被膜の形成用の組成物をスピンコートし、150 $^{\circ}\text{C}$ +250 $^{\circ}\text{C}$ +400 (\sim 450) $^{\circ}\text{C}$ の条件で硬化させ膜厚0.5 \sim 0.6 μm の膜を作製し、この被膜の応力を測定することにより確認できる(なにもコートしていない5 \sim 8インチウエハをリファレンスとし、膜を作成したウエハとの反りの差違(レーザーを使用して光学的に検出)から応力を算出)。

【0013】また、シリカ系被膜の誘電率は、2.5以下であることが好ましい。また、シリカ系被膜の脱ガス量は半導体素子への適用性の点から 1×10^{21} 個分子/ cm^3 以下が好ましく、リーク電流特性は $5 \times 10^{-9} \text{A}/\text{cm}^2$ 以下が好ましい。また、本発明のシリカ系被膜は、構造としてSi-O、Si-CH₃を含むことが好ましい。

【0014】応力が40 (MPa) 以下であるシリカ系被膜は、例えば、(a)空隙形成材及び(b)シロキサンオリゴマーが(c)有機溶剤に均一に溶解してなる組成物を基材に塗布し、空隙形成材とシロキサンオリゴマーが均一に相溶した複合膜を形成した後、シロキサンオリゴマーの縮合反応と空隙形成材の除去を行うことにより形成することができる。組成物の組成、加熱条件等の調整により、40 (MPa) 以下の範囲において得られるシリカ系被膜の応力を容易に調整しうる。

【0015】本発明における(a)空隙形成材は、最終的に得られるシリカ系被膜に空隙を形成しうる機能を有していれば他に制限はなく、電磁波等の照射によって消失する材料、薬液によって溶出・分解する材料、熱によって分解する材料等が挙げられる。取り扱い性、作業性の点から、熱によって分解する材料、中でも熱分解性ポリマーが好ましく、例えば、アクリル系ポリマー、メタクリル系ポリマー、ポリエステル系ポリマー、ポリエーテル系ポリマー、ビニル系ポリマー、ポリイミド系ポリマー、フッ化ビニリデン系ポリマー、含フッ素ビニル系ポリマー、溶媒可溶性パーフルオロポリマー等が挙げられる。これらは、単独で又は2種以上を組み合わせで使用される。

【0016】(a)空隙形成材の分解温度は、熱重量分析を用いて確認できる。分解温度は、以下の装置、条件を用いて、(a)空隙形成材の熱重量分析を行い、確認できる。

装置: TG-DTA6200 (セイコー電子製)

昇温開始温度: 30 $^{\circ}\text{C}$ 以下

昇温速度: 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

サンプル量: 10mg

雰囲気: 空気 200ml/min

なお、(a)空隙形成材分解開始前の基準とする重量は、昇温途中の150 $^{\circ}\text{C}$ での重量とした。150 $^{\circ}\text{C}$ 以下の重量減少は、吸着した水分等の除去により起こり、(a)空隙形成材の分解以外の要因によるものとした。

10 【0017】250 $^{\circ}\text{C}$ での重量減少が5%以上の(a)空隙形成材の例としては、テトラメチレンオキシド、ポリエチレングリコール等のポリエーテル系ポリマーが挙げられる。250 $^{\circ}\text{C}$ での重量減少が5%未満の(a)空隙形成材の例としては、ポリ酢酸ビニルのようなビニルエステル系ポリマー、ポリメチルメタクリレートのようなメタクリル酸エステル系ポリマー、ポリメチルアクリレートのようなアクリル酸エステル系ポリマー、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、フッ素樹脂等が挙げられる。

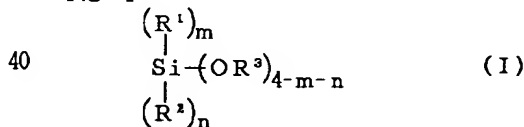
20 【0018】250 $^{\circ}\text{C}$ での重量減少が5%未満で、400 $^{\circ}\text{C}$ における重量減少が80%以上の(a)空隙形成材としては、ポリメチルメタクリレートのようなメタクリル酸エステル系ポリマー、ポリメチルアクリレートのようなアクリル酸エステル系ポリマー、ポリエチレンイミン等が挙げられる。中でも、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレートのようなメタクリル酸エステル系ポリマー、アクリル酸エステル系ポリマーでは、250 $^{\circ}\text{C}$ での重量減少は2%未満で、400 $^{\circ}\text{C}$ における重量減少が90%以上であり、本発明の組成物に用いる

30 (a)空隙形成材として特に優れている。

【0019】フッ素樹脂は400 $^{\circ}\text{C}$ 程度の耐熱性を有するため、加熱温度400 $^{\circ}\text{C}$ 程度ではポリマーの除去に長時間の加熱が必要となり、実用性が劣る傾向がある。従って(a)空隙形成材としてフッ素を含まないポリマーが好ましい。

【0020】本発明における(b)ポリシロキサンオリゴマーとしては、例えば、下記一般式(I)

【化3】



(式中、R¹及びR²は同一または相異なる非加水分解性基を示し、R³は炭素数1 \sim 6のアルキル基を示し、m及びnは0 \leq m+n \leq 3を満たすように選ばれる0 \sim 3の整数である)で表されるアルコキシシラン類の加水分解縮合物等が挙げられる。加水分解縮合物は、部分的に加水分解縮合したものでもよく、全部が加水分解縮合したものでもよい。

50

【0021】上記非加水分解性基としては、入手容易性から炭素数1～14の非加水分解性基が好ましい。非加水分解性基としては、 γ -グリシドキシプロピル基、 γ -アミノプロピル基、アミノフェニル基、N-フェニル- γ -アミノプロピル基等の反応性基を有する有機基、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、ビニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、トリフルオロメチル基、トリフルオロプロピル基、ペンタフルオロブチル基、ノナフルオロヘキシル基、トリデカフルオロオクチル基、ヘプタデカフルオロデシル基、ヘプタデカフルオロウンデシル基等の含フッ素アルキル基などが挙げられる。上記の非加水分解性基の中でもアルキル基および、アリール基は特に好ましい。アルキル基及びアリール基は耐熱性が高く疎水性であるため、これらを用いることにより高耐熱性で低吸湿性のシリカ系被膜が得られる。

【0022】本発明における加水分解縮合物は、一般式(I)で $m=n=0$ の加水分解縮合物、 $m+n=1$ の加水分解縮合、 $m+n=2$ の加水分解縮合及び $m+n=3$ の加水分解縮合よりなる群から選ばれる1種又は2種以上を組み合わせたものとできる。ただし、当然ながら $m+n=3$ であるアルコキシシラン類は、分子内に加水分解基を1つしか有しておらず、これ単独では加水分解縮合物を形成しえないので、 $m+n=3$ であるアルコキシシラン類は、溶液中でのアルコキシシラン類の加水分解縮合物の過剰な反応を抑制するなどの目的で、 $m=n=0$ のアルコキシシラン類、 $m+n=1$ のアルコキシシラン類又は $m+n=2$ のアルコキシシラン類と併用される。 $m+n=3$ であるアルコキシシラン類は、全アルコキシシラン類に対して10モル%以下であることが好ましい。

【0023】また、非加水分解性基を有さない $m=n=0$ のアルコキシシラン類を適当に加えることで、得られるシリカ系被膜の機械強度が向上できる。しかし、 $m=n=0$ のアルコキシシラン類の割合が多くなると、得られる膜の誘電率が高くなり、吸湿も増大する。従って、 $m=n=0$ のアルコキシシラン類の添加量は、膜の機械強度と誘電率、吸湿のバランスから決定するのが好ましい。好ましい添加量としては、非加水分解性基を有するアルコキシシラン1モルに対し、 $m=n=0$ のアルコキシシラン類0.1～0.7モルである。

【0024】これらのアルコキシシラン類の具体例を以下に示す。テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン等のテトラアルコキシシラン類、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン等のモノアルキルトリアルコキシシラン類、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のモノアリールトリアルコキシシラン類、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のモノアルケニルトリアルコキシシラン類、トリフルオロメチル

トリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ペンタフルオロブチルトリメトキシシラン、ノナフルオロヘキシルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルメチルジメトキシシラン、ヘプタデカフルオロウンデシルトリメトキシシラン、(4-ペルフルオロブチルフェニル)トリメトキシシラン、(4-ペルフルオロヘキシルフェニル)トリメトキシシラン、(4-ペルフルオロオクチルフェニル)トリメトキシシラン等の含フッ素アルコキシシラン類、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン類、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等の脂肪族アミノシラン類、アミノフェニルトリメトキシシラン、アミノフェニルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等の含芳香環アミノシラン類などが挙げられる。これらは、単独で又は2種以上を組み合わせて使用される。

【0025】アルコキシシラン類の縮合反応は、常法により行うことができ、例えば、アルコキシシラン類を、溶剤及び触媒の存在下に、水を添加して加水分解縮合反応させる方法がある。この場合、必要に応じて加熱を行ってもよい。触媒としては塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸、ギ酸、シュウ酸、酢酸等の有機酸が使用できる。通常、加水分解縮合物の重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により求め標準ポリスチレン換算した値)が500～10000の範囲であることが、空隙形成材との相溶性、溶剤への溶解性の観点から好ましい。ついで必要に応じて系内に存在する水を蒸留などにより除去し、さらに触媒をイオン交換樹脂などで除去してもよい。

【0026】(a)空隙形成材と(b)シロキサンオリゴマーの混合溶液の調製方法は、結果として均一な溶液が作成できれば特に限定されず、次の(1)～(3)の方法が例示される。

(1)(a)空隙形成材の溶液と、(b)シロキサンオリゴマーの溶液とをあらかじめ別途調製し、両者を混合する方法。この場合、(b)シロキサンオリゴマーの溶液は、(a)空隙形成材の溶液と相溶する溶剤中で直接作製する場合と、(a)空隙形成材の溶液と相溶しない溶剤中で合成した後に、公知の溶剤置換法により相溶性のある溶剤の溶液とする場合がある。後者は、(a)空隙形成材の溶液と相溶する溶剤中ではアルコキシシラン類の加水分解縮合反応が十分に進行しない場合、または縮合物の重合度を制御しにくい場合などに用いられる。

(2)アルコキシシラン類を、あらかじめ調製した(a)空隙形成材の溶液に溶解させ、その溶液中で加水分解縮合反応を行う方法。

(3)(b)シロキサンオリゴマーの溶液をあらかじめ

調製し、そこに(a)空隙形成材を添加して溶解する方法。

【0027】(a)空隙形成材と、(b)シロキサンオリゴマーの使用量の比率は、目的に合わせて任意の割合に設定でき、通常、(a)空隙形成材100重量部に対して(b)シロキサンオリゴマーを10~1000重量部配合するのが好ましく、60~450重量部配合するのがより好ましい。ただし、ここでの(b)シロキサンオリゴマーの重量は、加水分解性基が全て縮合してSi-O-Siの結合を形成したと仮定して計算した値である。10 (b)シロキサンオリゴマーの割合が少なすぎると、得られるシリカ系被膜の機械強度が低下する傾向があり、多すぎると得られる膜の比誘電率が增大する傾向がある。

【0028】(a)空隙形成材は官能基を有してもよいが、官能基が(b)シロキサンオリゴマーの加水分解性基及び加水分解により生成するシラノール基と架橋反応するのは好ましくない。(a)空隙形成材と、(b)シロキサンオリゴマーの架橋が起きると、加熱により

(a)空隙形成材を除去した後にシラノール基が生成し、膜の低誘電性、低吸湿性が損なわれる。(a)空隙形成材の官能基が、(b)シロキサンオリゴマーの加水分解性基及び加水分解により生成するシラノール基と架橋反応しないで、官能基の極性による相互作用のみが起こる場合には、(a)空隙形成材と、(b)シロキサンオリゴマーの相溶性が良くなり、より均質なシリカ系被膜が得られる。20

【0029】本発明における(c)有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール系、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}$ 、 H_2OH 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 等の含フッ素アルコール、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等の酢酸エステル系、 γ -ブチロラクトン等のラクトン系、エチレングリコールモノメチルアセテート、エチレングリコールジアセテート等のグリコールアセテート系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶剤、グリコールエーテル系溶剤などが挙げられる。これらは、単独で又は2種以上を組み合わせ使用される。これらの(c)有機溶剤のうちで、(a)空隙形成材及び(b)シロキサンオリゴマーの両方を溶解する有機溶剤(c1)を用いることが好ましい。40

【0030】(c)有機溶剤の使用量は、所望の溶液粘度またはコーティング膜の膜厚などの観点から適宜選択すればよいが、例えば、膜厚0.1~5 μm のコーティング膜をスピンコート法にて得ようとする場合、組成物の固形分濃度が1~20重量%となるような量を使用することが好ましい。

【0031】シリカ系被膜の形成は、例えば、組成物を基材に塗布し、(a)空隙形成材と(b)シロキサンオリゴマーが均一に相溶した複合膜を形成した後、加熱に

より、(b)シロキサンオリゴマーの縮合反応と(a)空隙形成材の除去する方法により行うことができる。この方法では、塗布後の加熱工程において、(a)空隙形成材が膜中に存在した状態で、(b)シロキサンオリゴマーの縮合が起き、ポリシロキサンのネットワークが形成されることが重要である。ポリシロキサンのネットワーク形成前に、(a)空隙形成材の分解が開始する場合には、(a)空隙形成材の分解により膜の収縮が起こり、得られる膜の低誘電性が損なわれる可能性がある。

【0032】高耐熱で低吸湿なシリカ系被膜を得るためには、(b)シロキサンオリゴマーとして非加水分解性基を有するものを用いるのが好ましい。このような(b)シロキサンオリゴマーを塩基性触媒を用いずに加熱した場合、縮合が始まるのは150℃以上である。また、縮合が進み、ポリシロキサンのネットワークが形成されて膜の構造がほぼ決定するのは250℃以上である。従って、本発明において高耐熱で低吸湿なシリカ系被膜を得るためには、(a)空隙形成材は、その分解開始温度は150℃以上のものが好ましく、250℃以上のものがより好ましい。かかる観点から(a)空隙形成材が、空気気流下、30℃以下から昇温速度20℃/minで熱重量分析を行った時、150℃の重量に対する250℃における重量減少が5%未満のポリマーであることが好ましく、また、150℃の重量に対する400℃における重量減少が80%以上であるポリマーであることが好ましい。

【0033】また、本発明の方法によりシリカ系被膜を得るためには、(a)空隙形成材を充分に除去することが好ましい。(a)空隙形成材の除去が不完全な場合には、得られる膜の低誘電性が損なわれやすい。

【0034】本発明をLSIの層間絶縁膜の形成に適用する場合、適用される加熱温度は配線材料によって異なる。従来のAl配線を用いた場合の加熱温度は400℃~450℃で、将来、Cu配線を用いた場合の加熱温度は380~430℃程度と予想される。従って、Cu配線を用いるLSIに本発明を適用する場合、400℃以下で(a)空隙形成材が充分除去されることが好ましい。また、Al配線を用いた場合も、400℃以下で(a)空隙形成材が除去されることが、加熱温度による誘電率の変化が小さくなるため好ましい。

【0035】本発明の組成物の塗布方法としては、スピンコート法、ディッピング法、ポットティング法、ダイコート法、スプレーコート法等が挙げられ、コーティング対象である物品の形状、必要膜厚などから適宜選択すればよい。本発明の組成物を、半導体素子層間絶縁膜に適用する場合、膜厚の面内分布の均一性からスピンコート法が好ましい。多層配線板層間絶縁膜に適用する場合、スピンコート法とともに、より高い液歩留りである方法として、ダイコート法が好ましい。

【0036】塗膜を形成するためには、(c)有機溶剤

11

を揮発させるため及び(a)空隙形成材が膜中に存在した状態で(b)シロキサンオリゴマーを縮合させるために、塗布後のベークを実施するのが好ましい。ベーク条件は、塗布膜厚などにより適宜選択すればよいが、溶剤の乾燥のためには、80〜200℃、(b)シロキサンオリゴマーの縮合反応のためには200〜350℃のベークを行うのが好ましい。また、ベークにはホットプレートを用いるのが好ましい。

【0037】(b)シロキサンオリゴマーを充分縮合させ、未反応のアルコキシ基またはシラノール基が残存しないようにし、かつ、(a)空隙形成材を充分除去するためには、350〜500℃の最終硬化が好ましい。未反応のアルコキシ基またはシラノール基は、それ自体が塗膜の比誘電率を上昇させる原因となり、さらには吸水部位となりうることで水による比誘電率の上昇の原因となるために、塗膜中に残存しないことが望ましい。最終硬化は、ホットプレート又は炉を用いて行うのが好ましい。

【0038】本組成物より形成したシリカ系被膜を半導体素子及び多層配線板の層間絶縁膜として適用することにより、低誘電率、高絶縁耐圧といった優れた電気特性、信号伝搬遅延時間の低減などの高性能化を達成できる。また、本発明は、半導体素子にCu配線を用いることでプロセス温度が低温化した場合にも適用可能である。

【0039】本発明における半導体素子とは、ダイオード、トランジスタ、化合物半導体、サーミスタ、バリスタ、サイリスタなどの個別半導体、DRAM(ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリ)、SRAM(スタティック・ランダム・アクセス・メモリ)、EPROM(イレイザブル・プログラマブル・リード・オンリー・メモリ)、マスクROM(マスク・リード・オンリー・メモリ)、EEPROM(電気的・イレイザブル・プログラマブル・リード・オンリー・メモリ)、フラッシュメモリなどの記憶素子、マイクロプロセッサ、DSP、ASICなどの理論回路素子、MMIC(モノリシック・マイクロウェーブ集積回路)に代表される化合物半導体などの集積回路素子、混成集積回路(ハイブリッドIC)、発光ダイオード、電荷結合素子などの光電変換素子などを意味する。

【0040】本発明における多層配線板とは、MCMなどの高応力配線板を含む。本発明の組成物より形成した塗膜を層間絶縁膜として適用することにより、上記と同じく信号伝搬遅延時間の低減などの高性能化と同時に高信頼性化を達成できる。

【0041】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。

【0042】実施例1

CH₃Si(OC₂H₅)₃ 140gをγ-ブチロラクトン 130gに溶解し、これに水60gと硝酸0.5gの混

12

合液を1時間で滴下した後、さらに室温で24時間反応させた。これにポリメチルメタクリレートのγ-ブチロラクトン10重量%溶液400gを24時間室温で混合した液をシリカ系被膜形成用塗布液とした。この塗布液をスピナーを用いて2000min⁻¹で6インチシリコンウエハー上に塗布した後、150℃さらに250℃に制御されたホットプレートで各1分間乾燥し、ついで電気炉で450℃窒素中1時間焼成したところ、無色透明でクラックのない被膜が得られた。該被膜の膜厚を測定したところ0.55μmであり、膜の応力は20(Mpa)であった。

【0043】さらに該被膜上に上記と同様な操作を繰り返して被膜を形成することにより膜厚2.3μmのシリカ系被膜を得たが、クラックの発生は認められなかった。この被膜上にアルミニウム被膜1μmをスパッタ法で形成し、試料の誘電率をLFインピーダンスメータを用いて周波数10kHzで測定したところ2.1であった。さらに、該被膜の脱ガス量を昇温脱離ガス分析装置:TDS(電子科学製EMD-1000K)で求めたところ3×10¹⁹個分子/cm³であり、また該被膜のリーク電流を水銀プローブI-V測定装置(日本エス・エス・エム製SSM495型)を用いて測定したところ3×10⁻¹⁰A/cm²であった。

【0044】実施例2

CH₃Si(OC₂H₅)₃ 140gをプロピレングリコールモノプロピルエーテル130gに溶解し、これに水60gと硝酸0.5gの混合液を1時間で滴下した後、さらに室温で24時間反応させた。これにポリ酢酸ビニルのプロピレングリコールモノプロピルエーテル10重量%溶液400gを24時間室温で混合した液をシリカ系被膜形成用塗布液とした。この塗布液をスピナーを用いて2000min⁻¹で6インチシリコンウエハー上に塗布した後、150℃さらに250℃に制御されたホットプレートで各1分間乾燥し、ついで電気炉で450℃窒素中1時間焼成したところ、無色透明でクラックのない被膜が得られた。該被膜の膜厚及び膜応力を測定したところ膜厚は0.50μmであり、膜応力は26MPaであった。

【0045】さらに該被膜上に上記と同様な操作を繰り返して被膜を形成することにより膜厚2.0μmのシリカ系被膜を得たが、クラックの発生は認められなかった。この被膜上にアルミニウム被膜1μmをスパッタ法で形成し、試料の誘電率をLFインピーダンスメータを用いて周波数10kHzで測定したところ2.5であった。さらに、該被膜の脱ガス量を昇温脱離ガス分析装置:TDS(電子科学製EMD-1000K)で求めたところ4×10¹⁹個分子/cm³であり、また該被膜のリーク電流を水銀プローブI-V測定装置(日本エス・エス・エム製SSM495型)を用いて測定したところ3×10⁻¹⁰A/cm²であった。

【0046】比較例1

$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 140gを γ -ブチロラクトン300gに溶解し、これに水60gと硝酸0.5gの混合液を1時間で滴下した後、さらに室温で24時間反応させシリカ系被膜形成用塗布液とした。この塗布液をスピナーを用いて 2000min^{-1} で6インチシリコンウェハー上に塗布した後、 150°C さらに 250°C に制御されたホットプレートで各1分間乾燥し、ついで電気炉で 450°C 窒素中1時間焼成したところ、無色透明でクラックのない被膜が得られた。該被膜の膜厚を測定したところ $0.50\mu\text{m}$ であり、膜の応力は 47Mpa であった。

【0047】さらに該被膜上に上記と同様な操作を繰り返して被膜を形成することにより膜厚 $2.0\mu\text{m}$ のシリカ系被膜を得たが、膜の一部にクラックが認められた。この、被膜上にアルミニウム被膜 $1\mu\text{m}$ をスパッタ法で

形成し、この試料の誘電率をLFインピーダンスメータを用いて周波数10kHzで測定したところ2.8であった。

【0048】

【発明の効果】請求項1記載のシリカ系被膜は、デザインルールが $0.15\mu\text{m}$ より微細化される半導体素子においても十分な動作性能が発揮できる層間絶縁膜として適用可能なシリカ系被膜を提供するものである。請求項2～11記載のシリカ系被膜の形成方法は、デザインルールが $0.15\mu\text{m}$ より微細化される半導体素子においても十分な動作性能が発揮できるLSI等の半導体装置や多層配線板の層間絶縁膜として適用可能なシリカ系被膜を歩留まりよく簡便に得ることができるものである。請求項12記載の電子部品は、前記のシリカ系被膜を有してなる信号遅延の少ない、高品位、高信頼性のLSI等の半導体装置、多層配線板などである。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	FI	ターム(参考)
H01L 21/312		H01L 21/312	C 5F033
21/768		H05K 3/46	T 5F058
H05K 3/46		H01L 21/90	S
(72)発明者 桜井 治彰	茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎事業所内	Fターム(参考)	4D075 BB21Z BB26Z DC21 EB42
(72)発明者 寺田 信子	茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎事業所内		4F074 AA41 AA46 AA90 CB06 CB17
(72)発明者 成田 武憲	茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎事業所内		CC04X CC04Y CC06X CC10X
(72)発明者 森嶋 浩之	茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎事業所内		CC22X CC32X CC32Y CE02
			CE74 CE93 DA23 DA24 DA47
			4J002 BD00X BD12X BD13X BD14X
			BG00X CF00X CH00X CM04X
			CP03W EC036 ED026 EH036
			EH056 EL066 EU026 FD20X
			GH00 GQ05 HA05
			4J038 CG141 DL032 KA06
			5E346 AA12 BB01 CC18 DD02 HH05
			5F033 RR23 SS22 WW00 WW03 WW04
			XX24 XX27
			5F058 AA04 AA10 AC03 AC10 AF04
			AG01 AH02 BA07 BA20 BD07
			BF46 BH01 BJ02

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-098218

(43)Date of publication of application : 10.04.2001

(51)Int.Cl.

C09D183/04
B05D 5/00
B05D 7/24
C08J 9/26
C08L 83/04
H01L 21/312
H01L 21/768
H05K 3/46

(21)Application number : 11-274121

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 28.09.1999

(72)Inventor : NOBE SHIGERU
ENOMOTO KAZUHIRO
SAKURAI HARUAKI
TERADA NOBUKO
NARITA TAKENORI
MORISHIMA HIROYUKI

(54) SILICA-BASE COATING FILM, METHOD OF FORMING SILICA-BASE COATING FILM AND ELECTRONIC COMPONENT HAVING SILICA-BASE COATING FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silica-base coating film applicable as an interlayer insulating film capable of exhibiting sufficient operation performance in a semiconductor element having a fine design rule of smaller than 0.15 μm , a method of forming a silica-base coating film applicable as an interlayer insulating film of a semiconductor device such as LSI or the like and a multilayer wiring board which is capable of exhibiting sufficient operation performance in a semiconductor element having a fine design rule of smaller than 0.15 μm , simply and with a high yield, and an electronic component of a semiconductor device such as LSI or the like, a multilayer wiring board or the like having the silica-base coating film with less signal delay and with a high quality and a high reliability.

SOLUTION: A silica-base coating film has a film stress of not greater than 40 (MPa). A method of forming a silica-base coating film having a film stress of not greater than 40 (MPa) comprises coating a substrate with a composition prepared by uniformly dissolving (a) a void forming material and (b) a siloxane oligomer in (c) an organic solvent to form a composite film

of the void forming material and the siloxane oligomer uniformly compatible with each other and thereafter conducting the condensation reaction of the siloxane oligomer and the removal of the void forming material. An electronic component has the aforementioned silica-base coating film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The silica system coat whose membranous stress is below 40 (MPa).

[Claim 2] (a) The formation approach of a silica system coat that the stress of the film characterized by performing the condensation reaction of siloxane oligomer and removal of opening formation material after forming the bipolar membrane which applied to the base material the constituent which opening formation material and (b) siloxane oligomer come to dissolve in the (c) organic solvent at homogeneity, and opening formation material and siloxane oligomer dissolved in homogeneity is below 40 (MPa).

[Claim 3] The formation approach of the silica system coat according to claim 2 characterized by performing the first heating process siloxane oligomer is made to construct a bridge over in the condition that opening formation material remains, and the second heating process which removes opening formation material after opening formation material and siloxane oligomer form the bipolar membrane which was compatible in homogeneity.

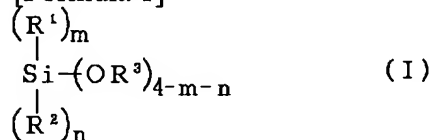
[Claim 4] The formation approach of a silica system coat according to claim 3 that the temperature of the first heating process is [the temperature of the second heating process] 350-500 degrees C at 80-350 degrees C.

[Claim 5] (c) The formation approach of a silica system coat according to claim 2, 3, or 4 that an organic solvent comes to contain the organic solvent which both ((c1) a) and (b) dissolve.

[Claim 6] (b) The formation approach of a silica system coat according to claim 2, 3, 4, or 5 that siloxane oligomer is the compound which has the organic radical of un-hydrolyzing nature.

[Claim 7] (b) Siloxane oligomer is the following general formula (I).

[Formula 1]



It is the formation approach of the silica system coat according to claim 2, 3, 4, 5, or 6 which is the hydrolysis condensate of the alkoxysilane expressed with (being the inside of a formula, and that R1 and R2 are the same or the integer of 0-3 which the un-hydrolyzing nature machine which is different from each other is shown, and R3 shows the alkyl group of carbon numbers 1-6, and is chosen so that m and n may fill $0 \leq m+n \leq 3$).

[Claim 8] (a) The formation approach of a silica system coat according to claim 2, 3, 4, 5, 6, 7, or 8 that the weight reduction in 250 degrees C to the weight of 150 degrees C when opening formation material performs thermogravimetric analysis under an air air current by 30 degrees C or less to the programming rate of 20 degrees C / min is less than 5% of polymer.

[Claim 9] (a) The formation approach of the silica system coat according to claim 2, 3, 4, 5, 6, 7, or 8 which is the polymer whose weight reduction in 400 degrees C to the weight of 150 degrees C when opening formation material performs thermogravimetric analysis under an air air current by 30 degrees

C or less to the programming rate of 20 degrees C / min is 80% or more.

[Claim 10] (a) The formation approach of a silica system coat according to claim 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, or 9 that opening formation material is the polymer which does not contain a fluorine.

[Claim 11] (a) The formation approach of a silica system coat according to claim 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, or 10 that opening formation material is an methacrylic system polymer or an acrylic polymer.

[Claim 12] Electronic parts which have a silica system coat according to claim 1.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the electronic parts which have the formation approach of a silica system coat and a silica system coat, and a silica system coat. It is related with electronic parts which have the formation approach of a silica system coat useful as a more detailed interlayer insulation film for semiconductor devices etc., and a silica system coat, and a silica system coat, such as a semiconductor device and a multilayer-interconnection plate.

[0002]

[Description of the Prior Art] Increase of the apparent signal delay by increase of the capacity between wiring is posing a problem with detailed-izing of wiring by high integration of LSI. although SiO₂ film by the with a specific inductive capacity of about 4.2 CVD method has been used as an interlayer insulation film from the former, in order to reduce the capacity between wiring of a device and to improve the working speed of LSI -- more -- low -- the dielectric constant film is called for. As a silica system coat, organic [of the with a specific inductive capacity of about 3.5 SiOF film (CVD method) and specific inductive capacity 2.5-3.0 / SOG] (Spin On Glass), an organic polymer, etc. are coming to the phase of current utilization. Although a fluoro-resin, porous membrane, etc. are proposed to it about the with a specific inductive capacity of 2.5 or less needed from now on ingredient, the present condition is that the ingredient which has property sufficient as an interlayer insulation film of LSI is not developed.

[0003] Although a fluoro-resin is expected as a low dielectric constant ingredient since it has about two specific inductive capacity, since T_g is 300 degrees C or less, if it remains as it is, the application to the interlayer insulation film of LSI is difficult. As an approach of solving this problem, the bipolar membrane of a fluoro-resin as shown in JP,9-143420,A, and a polysiloxane is proposed. Although it is possible to obtain a with a specific inductive capacity of 2.5 or less insulator layer by this approach, since the pyrolysis initiation temperature of a fluoro-resin is 400 degrees C or less, even if the process temperature of Future LSI low-temperature-izes, there is a problem that there is no sufficient margin.

[0004] Porous membrane attracts attention as a technique in which 2.5 or less specific inductive capacity can be attained. The approach of applying and heat-treating the organic polysiloxane system spreading solution which contains organic polymers, such as polystyrene as shown in JP,6-12790,B, or polyethylene, as the formation approach of porous membrane, and the method of distributing a polymer particle in a polysiloxane precursor as shown in JP,10-25359,A are proposed. However, since these approaches distributed the polymer particle in the film of a polysiloxane in order to form porous membrane, and they have removed the polymer particle with heating after that, they are difficult to control the magnitude of the hole of the porous membrane obtained to 0.1 micrometers or less. By LSI which future made detailed, since it is expected that wiring width of face is set to about 0.1-0.5 micrometers, the porous membrane which has a hole with a magnitude of 0.1 micrometers or more cannot be used as an interlayer insulation film.

[0005] In order to solve this problem, the approach of forming porous membrane from the constituent

which both the organic polymer and the polysiloxane dissolved in the solvent is shown in JP,10-158012,A and JP,11-217458,A. However, by the approach shown in JP,10-158012,A, since the process made to gel using a base catalyst at low temperature is needed after applying the solution of an organic polymer and a polysiloxane to a base material, a routing counter increases and there is a problem that control of membranous quality is also difficult. Moreover, since the heat-resistant high fluororesin is used for the approach shown in JP,11-217458,A as an organic polymer, in order to decompose an organic polymer completely, heat treatment of long duration is needed at an elevated temperature (about 450 degrees C).

[0006] Although the processing temperature of 450 degrees C is tolerance when aluminum wiring used from the former is used as a wiring material, heat treatment of long duration reduces productivity. Moreover, although Cu is beginning to be applied as a wiring material recently, since the processing temperature permitted falls when Cu wiring is used (about 400 degrees C), application is difficult for this approach. Now, the formation approach of the low dielectric constant film applicable as an interlayer insulation film of semiconductor devices, such as LSI which has wiring with it whose specific inductive capacity can form at about 400 degrees C, or a multilayer-interconnection plate is not found out. [detailed after all at 2.5 or less] Therefore, the actual condition is that the silica system coat with a low dielectric constant required in order that a design rule may fully obtain the engine performance of operation in the semiconductor device made detailed from 0.15 micrometers may be now.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Invention according to claim 1 offers a silica system coat applicable as an interlayer insulation film with which a design rule can demonstrate sufficient engine performance of operation also in the semiconductor device made detailed from 0.15 micrometers. Invention according to claim 2 to 11 offers the formation approach of a silica system coat that a silica system coat applicable as an interlayer insulation film of semiconductor devices, such as LSI to which a design rule can demonstrate sufficient engine performance of operation also in the semiconductor device made detailed from 0.15 micrometers, or a multilayer-interconnection plate can be obtained with the sufficient yield simple. Invention according to claim 12 offers electronic parts, such as semiconductor devices, such as LSI of high definition and high-reliability with little signal delay which comes to have the aforementioned silica system coat, and a multilayer-interconnection plate.

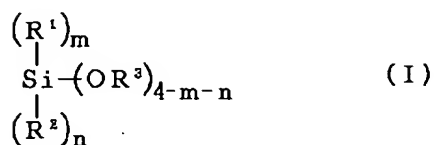
[0008]

[Means for Solving the Problem] This invention relates to the silica system coat whose membranous stress is below 40 (MPa). Moreover, this invention applies to a base material the constituent which (a) opening formation material and (b) siloxane oligomer come to dissolve in the (c) organic solvent at homogeneity, and after it forms the bipolar membrane which opening formation material and siloxane oligomer dissolved in homogeneity, it relates to the formation approach of a silica system coat that the stress of the film characterized by performing the condensation reaction of siloxane oligomer and removal of opening formation material is below 40 (MPa).

[0009] Moreover, this invention relates to the formation approach of the aforementioned silica system coat characterized by performing the first heating process siloxane oligomer is made to construct a bridge over in the condition that opening formation material remains, and the second heating process which removes opening formation material, after opening formation material and siloxane oligomer form the bipolar membrane which was compatible in homogeneity. Moreover, the temperature of the first heating process is 80-350 degrees C, and this invention relates to the formation approach of the aforementioned silica system coat that the temperature of the second heating process is 350-500 degrees C. Moreover, this invention relates to the formation approach of the aforementioned silica system coat that the (c) organic solvent comes to contain the organic solvent which both ((c1) a) and (b) dissolve.

[0010] Moreover, this invention relates to the formation approach of the aforementioned silica system coat that (b) siloxane oligomer is the compound which has the organic radical of un-hydrolyzing nature. Moreover, for this invention, (b) siloxane oligomer is the following general formula (I).

[Formula 2]



It is related with the formation approach of the aforementioned silica system coat which is the hydrolysis condensate of the alkoxy silane expressed with (being the inside of a formula, and that R1 and R2 are the same or the integer of 0-3 which the un-hydrolyzing nature machine which is different from each other is shown, and R3 shows the alkyl group of carbon numbers 1-6, and is chosen so that m and n may fill $0 \leq m+n \leq 3$).

[0011] Moreover, this invention relates to the formation approach of the aforementioned silica system coat that the weight reduction in 250 degrees C to the weight of 150 degrees C when (a) opening formation material performs thermogravimetric analysis under an air current by 30 degrees C or less to the programming rate of 20 degrees C / min is less than 5% of polymer. Moreover, this invention relates to the formation approach of the aforementioned silica system coat which is the polymer whose weight reduction in 400 degrees C to the weight of 150 degrees C when (a) opening formation material performs thermogravimetric analysis under an air current by 30 degrees C or less to the programming rate of 20 degrees C / min is 80% or more. Moreover, this invention relates to the formation approach of the aforementioned silica system coat that (a) opening formation material is the polymer which does not contain a fluorine. Moreover, this invention relates to the formation approach of said silica system coat that (a) opening formation material is an methacrylic system polymer or an acrylic polymer. Moreover, this invention relates to the electronic parts which have the aforementioned silica system coat.

[0012]

[Embodiment of the Invention] The silica system coat of this invention requires that membranous stress should be below 40 (MPa), and below 30 (MPa) is more desirable. The minimum of stress is 0.4 (MPa) extent. When membranous stress exceeds 40 (MPa), the adhesive strength in an interface is inferior, a crack arises in the thickness increase by two coats, and it becomes impossible to demonstrate sufficient engine performance of operation in the semiconductor device by which a design rule is made detailed from 0.15 micrometers. There is an inclination it to become difficult [the thing of under 0.4 (MPa)] to form membranous stress. As equipment, FLX-2320 (product made from KLA-tencor) is used for membranous stress, and it is the measurement temperature of 23 ± 2 degrees C, and 40 - 50% of measurement relative humidity. The spin coat of the constituent for formation of said silica system coat is carried out on a 5-8 inch wafer. Make it harden on condition that 150 degrees C +250 degree-C+400(-450) **, and the film of 0.5-0.6 micrometers of thickness is produced. It can check by measuring the stress of this coat (the 5-8 inch wafer in which nothing has carried out the coat is made into a reference, and stress is computed from the difference (it detects optically using laser) in curvature with the wafer which created the film).

[0013] Moreover, as for the dielectric constant of a silica system coat, it is desirable that it is 2.5 or less. Moreover, the amount of degasifying of a silica system coat has the point of the applicability to a semiconductor device to three or less desirable 1×10^{21} -piece molecule / cm, and a leak current characteristic has two or less desirable 5×10^{-9} A/cm. Moreover, as for the silica system coat of this invention, it is desirable that Si-O and Si-CH₃ are included as structure.

[0014] The silica system coat whose stress is below 40 (MPa) applies to a base material the constituent which for example, (a) opening formation material and (b) siloxane oligomer come to dissolve in the (c) organic solvent at homogeneity, and after it forms the bipolar membrane which opening formation material and siloxane oligomer dissolved in homogeneity, it can form it by performing the condensation reaction of siloxane oligomer, and removal of opening formation material. The stress of the silica system coat obtained in the range below 40 (MPa) by adjustment of the presentation of a constituent, heating conditions, etc. can be adjusted easily.

[0015] If (a) opening formation material in this invention has the function which can form an opening in the silica system coat finally obtained, to others, there will be no limit and elution, the ingredient to

disassemble, the ingredient disassembled with heat will be mentioned with the ingredient which disappears by the exposure of an electromagnetic wave etc., and a drug solution. From the point of handling nature and workability, a pyrolysis nature polymer is desirable, for example, an acrylic polymer, an methacrylic system polymer, a polyester system polymer, a polyether system polymer, a vinyl system polymer, a polyimide system polymer, a vinylidene fluoride system polymer, a fluorine-containing vinyl system polymer, a solvent fusibility perfluoro polymer, etc. are mentioned also in the ingredient disassembled with heat. These are independent or are used combining two or more sorts. [0016] (a) The decomposition temperature of opening formation material can be checked using thermogravimetric analysis. Decomposition temperature can be checked by performing thermogravimetric analysis of (a) opening formation material using following equipment and conditions.

Equipment: TG-DTA6200 (product made from the SEIKO electron)

temperature up initiation temperature: -- 30-degree-C or less programming-rate: -- 20 degrees C / amount of min samples: -- 10mg ambient atmosphere: -- air Weight which is 200 ml/min and which is made into the criteria before (a) opening formation material decomposition initiation was made into the 150-degree C weight in the middle of a temperature up. Weight reduction at 150 degrees C or less shall take place by removal of the moisture to which it stuck, and shall be based on factors other than decomposition of (a) opening formation material.

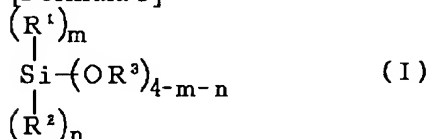
[0017] As an example of 5% or more of (a) opening formation material, polyether system polymers, such as tetramethylene oxide and a polyethylene glycol, are mentioned for weight reduction at 250 degrees C. An allyl compound acid ester system polymer [like a vinyl ester system polymer like polyvinyl acetate as an example of less than 5% of (a) opening formation material a methacrylic ester system polymer like polymethylmethacrylate, and polymethyl acrylate] whose weight reduction at 250 degrees C is, polyvinyl alcohol, polyethyleneimine, a fluororesin, etc. are mentioned.

[0018] At less than 5%, an acrylic ester system polymer [like a methacrylic ester system polymer like polymethylmethacrylate and polymethyl acrylate as 80% or more of (a) opening formation material] whose weight reduction [in / in weight reduction at 250 degrees C / 400 degrees C] is, polyethyleneimine, etc. are mentioned. The weight reduction in 400 degrees C is 90% or more, and weight reduction at 250 degrees C is excellent in less than 2% with a methacrylic ester system polymer like polymethylmethacrylate and polymethyl acrylate especially, and the acrylic ester system polymer especially as (a) opening formation material used for the constituent of this invention.

[0019] Since a fluororesin has the thermal resistance of about 400 degrees C, whenever [stoving temperature], at about 400 degrees C, heating of long duration is needed for removal of a polymer, and it has the inclination for practicality to be inferior. Therefore, the polymer which does not contain a fluorine as (a) opening formation material is desirable.

[0020] As (b) polysiloxane oligomer in this invention, it is the following general formula (I), for example.

[Formula 3]



The hydrolysis condensate of the alkoxysilane expressed with (being the inside of a formula, and that R1 and R2 are the same or the integer of 0-3 which the un-hydrolyzing nature machine which is different from each other is shown, and R3 shows the alkyl group of carbon numbers 1-6, and is chosen so that m and n may fill $0 \leq m+n \leq 3$) etc. is mentioned. What carried out hydrolysis condensation partially is sufficient as a hydrolysis condensate, and that in which all carried out hydrolysis condensation is sufficient as it.

[0021] As the above-mentioned un-hydrolyzing nature machine, the un-hydrolyzing nature machine of acquisition ease to the carbon numbers 1-14 is desirable. As an un-hydrolyzing nature machine, gamma-

glycidoxy propyl group, gamma-aminopropyl radical, The organic radical which has reactant radicals, such as an aminophenyl radical and an N-phenyl-gamma-aminopropyl radical, Alkenyl radicals, such as alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and butyl, and a vinyl group, Aryl groups, such as a phenyl group and a tolyl group, a trifluoromethyl radical, a trifluoro propyl group, Fluorine-containing alkyl groups, such as a pentafluorobutyl radical, a nona fluoro hexyl group, a trideca fluoro octyl radical, a heptadeca fluoro decyl group, and a heptadeca fluoro undecyl radical, etc. are mentioned. An alkyl group and especially an aryl group are desirable also in the above-mentioned un-hydrolyzing nature machine. Since thermal resistance is hydrophobicity highly, when an alkyl group and an aryl group use these, a high heat-resistant and low hygroscopic silica system coat is obtained.

[0022] The hydrolysis condensate in this invention is made with what combined one sort chosen from the group which consists of the hydrolysis condensate of $m+n=0$, the hydrolysis condensation of $m+n=1$, hydrolysis condensation of $m+n=2$, and hydrolysis condensation of $m+n=3$ by the general formula (I), or two sorts or more. However, as for the alkoxysilane which is $m+n=3$ though natural, only one has a hydrolysis radical in intramolecular, but since a hydrolysis condensate cannot be formed if independent, this alkoxysilane which is $m+n=3$ is the purposes of controlling the superfluous reaction of the hydrolysis condensate of the alkoxysilane in the inside of a solution, and it is used together with the alkoxysilane of $m+n=0$, the alkoxysilane of $m+n=1$, or the alkoxysilane of $m+n=2$. As for the alkoxysilane which is $m+n=3$, it is desirable that it is less than [10 mol %] to all alkoxysilane.

[0023] Moreover, the mechanical strength of the silica system coat obtained can be improved by adding suitably the alkoxysilane of $m+n=0$ which does not have an un-hydrolyzing nature machine. However, if the rate of the alkoxysilane of $m+n=0$ increases, the dielectric constant of the film obtained will become high and moisture absorption will also increase. Therefore, as for the addition of the alkoxysilane of $m+n=0$, it is desirable to determine from membranous mechanical strength and the balance of a dielectric constant and moisture absorption. As a desirable addition, it is 0.1-0.7 mols of alkoxysilane of $m+n=0$ to one mol of alkoxysilane which has an un-hydrolyzing nature machine.

[0024] The example of these alkoxysilane is shown below. Tetra-alkoxysilane, such as a tetramethoxy silane, a tetra-ethoxy silane, and tetra-propoxysilane Monoalkyl trialkoxysilane, such as methyl trimethoxysilane and methyl triethoxysilane Mono-aryl trialkoxysilane, such as phenyltrimethoxysilane and phenyltriethoxysilane Mono-alkenyl trialkoxysilane, such as vinyltrimethoxysilane and vinyltriethoxysilane Trifluoromethyl trimethoxysilane, trifluoropropyl trimethoxysilane, Pentafluorobutyl trimethoxysilane, nonafluorohexyl trimethoxysilane, Trideca fluoro octyl trimethoxysilane, heptadecafluorodecyl trimethoxysilane, Heptadeca fluoro DESHIRU methyl dimethoxysilane, heptadeca fluoro undecyl trimethoxysilane, Trimethoxysilane, trimethoxysilane (4-perfluoro-hexyl phenyl), (4-perfluoro-buthylphenyl) Fluorine-containing alkoxysilane, such as trimethoxysilane, (4-perfluoro-octyl phenyl) Epoxy silanes, such as gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane and gamma-glycidoxy propyltriethoxysilane Aliphatic series amino silanes, such as gamma-aminopropyl methyldiethoxysilane and gamma-aminopropyl triethoxysilane Aromatic ring containing aminosilane groups, such as aminophenyl trimethoxysilane, aminophenyl triethoxysilane, and N-phenyl-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, etc. are mentioned. These are independent or are used combining two or more sorts.

[0025] The condensation reaction of alkoxysilane can be performed with a conventional method, for example, has a method of adding water and carrying out the hydrolysis condensation reaction of the alkoxysilane to the bottom of existence of a solvent and a catalyst. In this case, you may heat if needed. As a catalyst, organic acids, such as inorganic acids, such as a hydrochloric acid, a nitric acid, and a sulfuric acid, a formic acid, oxalic acid, and an acetic acid, can be used. Usually, it is desirable from compatibility with opening formation material, and a soluble viewpoint to a solvent that the range of the weight average molecular weight (value which asked with gel permeation chromatography (GPC) and carried out standard polystyrene conversion) of a hydrolysis condensate is 500-10000. Subsequently, distillation etc. may remove the water which exists in a system if needed, and ion exchange resin etc. may remove a catalyst further.

[0026] (a) The preparation approach of the mixed solution of opening formation material and (b) siloxane oligomer will not be limited especially if a solution uniform as a result can be created, but the

approach of following (1) - (3) is illustrated.

(1) How to prepare beforehand the solution of (a) opening formation material, and the solution of (b) siloxane oligomer separately, and mix both. In this case, after compounding the solution of (b) siloxane oligomer in the case where it produces directly in the solvent which dissolves with the solution of (a) opening formation material, the solution of (a) opening formation material, and an incompatible solvent, it may be used as the solution of the solvent which has compatibility with a well-known solvent substitution method. In the solution of (a) opening formation material, and the dissolving solvent, the latter is used, when the hydrolysis condensation reaction of alkoxysilane does not fully advance, or when it is hard to control the polymerization degree of a condensate.

(2) How to dissolve alkoxysilane in the solution of (a) opening formation material prepared beforehand, and to perform a hydrolysis condensation reaction in the solution.

(3) How to add (a) opening formation material there and dissolve [prepares the solution of (b) siloxane oligomer beforehand, and] in it.

[0027] (a) The ratio of opening formation material and the amount of (b) siloxane oligomer used can be set as the rate of arbitration according to the purpose, it is desirable to carry out 10-1000 weight section combination of the (b) siloxane oligomer to the (a) opening formation material 100 weight section, and it is usually more desirable to carry out 60-450 weight section combination. However, it is the value calculated having assumed that all hydrolysis nature machines condensed the weight of (b) siloxane oligomer here, and it formed association of Si-O-Si. (b) There is an inclination for the mechanical strength of the silica system coat obtained to fall if there are too few rates of siloxane oligomer, and there is an inclination for the specific inductive capacity of the film which will be obtained if many [too] to increase.

[0028] (a) Although opening formation material may have a functional group, it is not desirable to carry out crosslinking reaction to the silanol group which a functional group generates by the hydrolysis nature machine of (b) siloxane oligomer and hydrolysis. (a) If opening formation material and bridge formation of (b) siloxane oligomer occur, after heating removes (a) opening formation material, a silanol group will generate, and a membranous low dielectric and low hygroscopicity will be spoiled. (a) When only the interaction by the polarity of a functional group happens, (a) opening formation material and the compatibility of (b) siloxane oligomer become good, and a more homogeneous silica system coat is obtained, without the functional group of opening formation material carrying out crosslinking reaction to the silanol group generated by the hydrolysis nature machine of (b) siloxane oligomer, and hydrolysis.

[0029] As a (c) organic solvent in this invention, for example A methanol, ethanol propanol, Alcoholic systems, such as a butanol, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$, Fluorine-containing alcohol, such as $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, methyl acetate, Lactone systems, such as acetic-ester systems, such as ethyl acetate, propyl acetate, and butyl acetate, and gamma-butyrolactone, Amide series solvents, such as glycol acetate system solvents, such as ethylene glycol monomethyl acetate and ethylene glycol diacetate, and a N-methyl-2-pyrrolidone, a glycol ether system solvent, etc. are mentioned. These are independent or are used combining two or more sorts. It is desirable to use the organic solvent (c1) which dissolves both (a) opening formation material and (b) siloxane oligomer among these (c) organic solvents.

[0030] (c) Although what is necessary is just to choose the amount of the organic solvent used from viewpoints, such as desired solution viscosity or thickness of the coating film, suitably, it is desirable to, use an amount from which the solid content concentration of a constituent becomes 1 - 20 % of the weight for example, when it is going to obtain the coating film of 0.1-5 micrometers of thickness with a spin coat method.

[0031] Formation of a silica system coat applies a constituent to a base material, and after it forms the bipolar membrane which (a) opening formation material and (b) siloxane oligomer dissolved in homogeneity, it can be performed by the approach to remove the condensation reaction of (b) siloxane oligomer, and (a) opening formation material with heating. It is in the condition to which (a) opening formation material existed in the film in the heating process after spreading by this approach, and it is

important that the condensation of (b) siloxane oligomer occurs and the network of a polysiloxane is formed. When decomposition of (a) opening formation material begins before network formation of a polysiloxane, membranous contraction takes place by decomposition of (a) opening formation material, and the low dielectric of the film obtained may be spoiled.

[0032] a high heatproof -- low -- in order to obtain a silica system coat [****], it is desirable to use what has an un-hydrolyzing nature machine as (b) siloxane oligomer. When such (b) siloxane oligomer is heated without using a basic catalyst, it is 150 degrees C or more that condensation starts. Moreover, it is 250 degrees C or more for condensation to progress, and for the network of a polysiloxane to be formed and to determine membranous structure mostly. therefore, this invention -- setting -- a high heatproof -- low -- in order to obtain a silica system coat [****], the decomposition initiation temperature has a desirable thing 150 degrees C or more, and is [(a) opening formation material] more desirable. [of a thing 250 degrees C or more] When (a) opening formation material performs thermogravimetric analysis under an air air current from this viewpoint by 30 degrees C or less to the programming rate of 20 degrees C / min, it is desirable that the weight reduction in 250 degrees C to the weight of 150 degrees C is less than 5% of polymer, and it is desirable that it is the polymer whose weight reduction in 400 degrees C to the weight which is 150 degrees C is 80% or more.

[0033] Moreover, in order to obtain a silica system coat by the approach of this invention, it is desirable to fully remove (a) opening formation material. (a) When removal of opening formation material is imperfect, the low dielectric of the film obtained is easy to be spoiled.

[0034] When applying this invention to formation of the interlayer insulation film of LSI, whenever [stoving temperature / which is applied] changes with wiring materials. Whenever [at the time of using the conventional aluminum wiring / stoving temperature] is 400 degrees C - 450 degrees C, and whenever [at the time of using Cu wiring in the future / stoving temperature] is expected to be about 380-430 degrees C. Therefore, when applying this invention to LSI using Cu wiring, it is desirable that (a) opening formation material is enough removed below 400 degrees C. Moreover, also when aluminum wiring is used, since change of the dielectric constant by whenever [stoving temperature] becomes small, it is desirable that (a) opening formation material is removed below 400 degrees C.

[0035] What is necessary is to mention a spin coat method, a dipping method, the potting method, the die coat method, a spray coating method, etc., and just to choose from the configuration of the goods which are coating objects, need thickness, etc. suitably as the method of application of the constituent of this invention. When applying the constituent of this invention to a semiconductor device interlayer insulation film, the homogeneity of the field internal division cloth of thickness to a spin coat method is desirable. When applying to the insulator layer between multilayer-interconnection plate layers, the die coat method is desirable as an approach of being a higher liquid yield in a spin coat method.

[0036] After (a) opening formation material has existed in the film in order to form a paint film, and to volatilize the (c) organic solvent and, in order to carry out condensation of the (b) siloxane oligomer, it is desirable to carry out BEKU after spreading. Although what is necessary is just to choose baking conditions suitably by spreading thickness etc., for desiccation of a solvent, it is desirable for the condensation reaction of 80-200 degrees C and (b) siloxane oligomer to perform 200-350-degree C BEKU. Moreover, it is desirable to use a hot plate for BEKU.

[0037] (b) In order to carry out condensation of the siloxane oligomer enough, and to make it an unreacted alkoxy group or an unreacted silanol group not remain and to remove (a) opening formation material enough, the 350-500-degree C last hardening is desirable. Since it becomes the cause of a rise of the specific inductive capacity by water because it becomes the cause by which itself raises the specific inductive capacity of a paint film and can become a water absorption part further, as for an unreacted alkoxy group or an unreacted silanol group, not remaining in a paint film is desirable. It is desirable to perform the last hardening using a hot plate or a furnace.

[0038] By applying the silica system coat formed from this constituent as an interlayer insulation film of a semiconductor device and a multilayer-interconnection plate, outstanding high performance-ization of reduction of electrical properties, such as a low dielectric constant and high withstand voltage, and signal propagation delay time etc. can be attained. Moreover, this invention can be applied also when

process temperature low-temperature-izes by using Cu wiring for a semiconductor device.

[0039] With the semiconductor device in this invention, diode, a transistor, a compound semiconductor, Individual semi-conductors, such as a thermistor, a varistor, and a thyristor, DRAM (dynamic random access memory), SRAM (static random access memory), EPROM (erasable programmable read only memory), A mask ROM (mask read only memory), EEPROM (erection RIKARU erasable programmable read only memory), Theoretical circuit elements, such as storage elements, such as a flash memory, a microprocessor, and DSP, ASIC, Optoelectric transducers, such as integrated circuit devices, such as a compound semiconductor represented by MMIC (monolithic microwave integrated circuit), a hybrid integrated circuit (hybrid IC), light emitting diode, and a charge-coupled device, etc. are meant.

[0040] High stress patchboards, such as MCM, are included with the multilayer-interconnection plate in this invention. By applying the paint film formed from the constituent of this invention as an interlayer insulation film, high-reliability-ization can be attained to high-performance-izing and coincidence, such as reduction of signal propagation delay time, as well as the above.

[0041]

[Example] Hereafter, an example explains this invention.

[0042] Example 1 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)$ After dissolving 140g in 130g of gamma-butyrolactone and dropping the mixed liquor of 60g of water, and 0.5g of nitric acids at this in 1 hour, it was made to react at a room temperature further for 24 hours. The liquid which mixed 400g of 10 % of the weight solutions of gamma-butyrolactone of polymethylmethacrylate at the room temperature to this for 24 hours was used as the coating liquid for silica system coat formation. After applying this coating liquid on a 6 inch silicon wafer by 2000min-1 using a spinner, when it dried for 1 minute each with the hot plate controlled by 150 degrees C 250 more degrees C and subsequently calcinated among 450-degree-C nitrogen with the electric furnace for 1 hour, it was transparent and colorless and the coat without a crack was obtained. When the thickness of this coat was measured, it was 0.55 micrometers, and membranous stress was 20 (Mpa).

[0043] Generating of a crack was not accepted although the silica system coat of 2.3 micrometers of thickness was obtained by repeating the still more nearly same actuation as the above on this coat, and forming a coat. It was 2.1, when 1 micrometer of aluminum coats was formed by the spatter on this coat and the dielectric constant of a sample was measured on the frequency of 10kHz using LF impedance meter. Furthermore, when the amount of degasifying of this coat was calculated with the temperature-programmed-desorption gas analyser TDS (EMDmade from electronic science- 1000 K), it was a 3×10^{19} -piece molecule / cm^3 , and when the leakage current of this coat was measured using the mercury probe I-V measuring device (SSM495 mold made from the Japanese S S em), it was 3×10^{-10} A/cm².

[0044] After dissolving example 2 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 140g in propylene glycol monopropyl ether 130g and dropping the mixed liquor of 60g of water, and 0.5g of nitric acids at this in 1 hour, it was made to react at a room temperature further for 24 hours. The liquid which mixed 400g of 10 % of the weight solutions of propylene glycol monopropyl ether of polyvinyl acetate at the room temperature to this for 24 hours was used as the coating liquid for silica system coat formation. After applying this coating liquid on a 6 inch silicon wafer by 2000min-1 using a spinner, when it dried for 1 minute each with the hot plate controlled by 150 degrees C 250 more degrees C and subsequently calcinated among 450-degree-C nitrogen with the electric furnace for 1 hour, it was transparent and colorless and the coat without a crack was obtained. When the thickness and membrane stress of this coat were measured, thickness was 0.50 micrometers, and membrane stress was 26MPa(s).

[0045] Generating of a crack was not accepted although the silica system coat of 2.0 micrometers of thickness was obtained by repeating the still more nearly same actuation as the above on this coat, and forming a coat. It was 2.5, when 1 micrometer of aluminum coats was formed by the spatter on this coat and the dielectric constant of a sample was measured on the frequency of 10kHz using LF impedance meter. Furthermore, when the amount of degasifying of this coat was calculated with the temperature-programmed-desorption gas analyser TDS (EMDmade from electronic science- 1000 K), it was a

4x10¹⁹-piece molecule / cm³, and when the leakage current of this coat was measured using the mercury probe I-V measuring device (SSM 495 mold made from the Japanese S S em), it was 3x10⁻¹⁰ A/cm².

[0046] Example of comparison 1CH₃Si₃(OCH₃) After dissolving 140g in 300g of gamma-butyrolactone and dropping the mixed liquor of 60g of water, and 0.5g of nitric acids at this in 1 hour, it was made to react at a room temperature further for 24 hours, and considered as the coating liquid for silica system coat formation. After applying this coating liquid on a 6 inch silicon wafer by 2000min⁻¹ using a spinner, when it dried for 1 minute each with the hot plate controlled by 150 degrees C 250 more degrees C and subsequently calcinated among 450-degree-C nitrogen with the electric furnace for 1 hour, it was transparent and colorless and the coat without a crack was obtained. When the thickness of this coat was measured, it was 0.50 micrometers, and membranous stress was 47 (Mpa).

[0047] Although the silica system coat of 2.0 micrometers of thickness was obtained by repeating the still more nearly same actuation as the above on this coat, and forming a coat, the crack was accepted in membranous [some]. It was 2.8, when 1 micrometer of aluminum coats was formed by the spatter on this coat and the dielectric constant of this sample was measured on the frequency of 10kHz using LF impedance meter.

[0048]

[Effect of the Invention] A silica system coat according to claim 1 offers a silica system coat applicable as an interlayer insulation film with which a design rule can demonstrate sufficient engine performance of operation also in the semiconductor device made detailed from 0.15 micrometers. The formation approach of a silica system coat according to claim 2 to 11 can obtain a silica system coat applicable as an interlayer insulation film of semiconductor devices, such as LSI to which a design rule can demonstrate sufficient engine performance of operation also in the semiconductor device made detailed from 0.15 micrometers, or a multilayer-interconnection plate with the sufficient yield simple. Electronic parts according to claim 12 are semiconductor devices, such as LSI of high definition and high-reliability with little signal delay which comes to have the aforementioned silica system coat, a multilayer-interconnection plate, etc.

[Translation done.]